

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-215884

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 11-016141

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1999

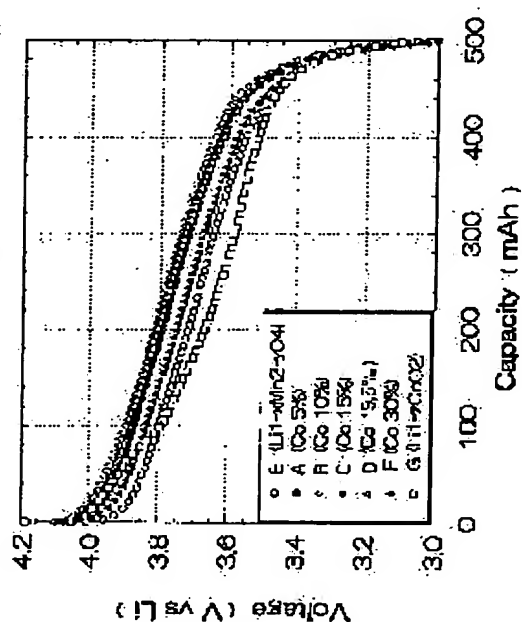
(72)Inventor :  
UBUKAWA SATOSHI  
IMACHI NAOKI  
NAKAMIZO SHIORI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, ITS MANUFACTURE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING THE POSITIVE ELECTRODE, AND MANUFACTURE OF THE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive electrode having excellent discharge preserve characteristics, high temperature preserve characteristics, a high discharge actuating voltage and high energy density by suppressing self discharge, even if lithium manganate ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) is used for a main positive electrode active material.

SOLUTION: This positive electrode is provided with spinel lithium manganate expressed by  $\text{Li}_1+\text{XMn}_2-\text{YO}_4$  (provided an atom ratio of lithium to manganese is  $0.56 \leq \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$ ,  $-0.2 \leq X \leq 0.2$  and  $Y \leq 1.0$ ), mixed with at least one kind selected from lithium cobaltate expressed by  $\text{Li}_1+\text{ZCoO}_2$  ( $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) or lithium nickelate expressed by  $\text{Li}_1+\text{ZNiO}_2$  ( $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3754218

[Date of registration] 22.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-215884

(P2000-215884A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラード (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	C 5 H 0 0 3
	4/04		A 5 H 0 1 4
	4/58		5 H 0 2 9
	10/40	10/40	Z
			B
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-16141

(22) 出願日 平成11年1月25日 (1999.1.25)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 生川 訓

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 井町 直希

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100064724

弁理士 長谷 照一 (外 2 名)

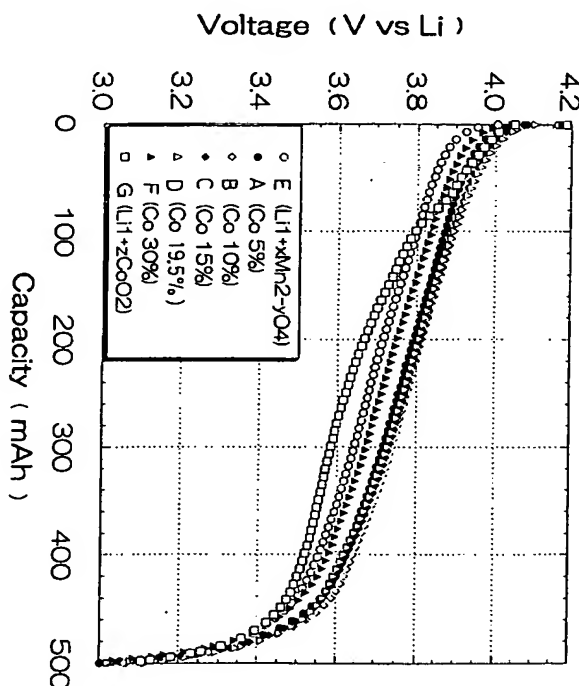
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用正極及びその製造方法、ならびこの正極を用いた非水電解質電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を主正極活物質として用いても、自己放電を抑制して放電保存特性および高温保存特性に優れ、放電作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高い正極を得られるようにする。

【解決手段】 本発明の正極は、一般式  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (但し、リチウムとマンガンとの原子比が  $0.56 \leq \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$  で、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$  かつ  $Y \leq 1.0$  である) で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、一般式  $\text{Li}_{1-z}\text{CoO}_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるコバルト酸リチウムあるいは一般式  $\text{Li}_{1-z}\text{NiO}_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるニッケル酸リチウムから選択される少なくとも 1 種とを混合して備えている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする非水電解質電池用正極であって、

一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$  (但し、リチウムとマンガンとの原子比が  $0.56 \leq Li/Mn = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$  で、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$  かつ  $Y \leq 1.0$  である) で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、

一般式  $Li_{1+z}CoO_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるコバルト酸リチウムあるいは一般式  $Li_{1+z}NiO_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるニッケル酸リチウムから選択される少なくとも 1 種とを、前記スピネル型マンガン酸リチウムの重量を A とし、前記コバルト酸リチウムあるいは前記ニッケル酸リチウムから選択される少なくとも 1 種の重量を B とした場合に  $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$  の範囲になるように混合して備えたことを特徴とする非水電解質電池用正極。

【請求項 2】 前記スピネル型マンガン酸リチウム、前記コバルト酸リチウムおよび前記ニッケル酸リチウムはその一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンおよびスズのいずれかから選択される他の金属で置換されていることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池用正極。

【請求項 3】 前記スピネル型マンガン酸リチウム ( $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ ) の一部が前記他の金属で置換されている場合は、リチウムと、マンガンと前記他の金属の和との原子比 C が  $0.56 \leq C \leq 0.62$  (但し、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$  かつ  $Y \leq 1.0$  である) の関係を有することを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質電池用正極。

【請求項 4】 スピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする非水電解質電池用正極の製造方法であって、

一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$  (但し、リチウムとマンガンとの原子比が  $0.56 \leq Li/Mn = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$  で、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$  かつ  $Y \leq 1.0$  である) で表されるスピネル型マンガン酸リチウムの粉末と、

一般式  $Li_{1+z}CoO_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるコバルト酸リチウムあるいは一般式  $Li_{1+z}NiO_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるニッケル酸リチウムから選択される少なくとも 1 種の粉末とを、

前記スピネル型マンガン酸リチウムの粉末の重量を A とし、前記コバルト酸リチウムあるいは前記ニッケル酸リチウムから選択される少なくとも 1 種の粉末の重量を B とした場合に  $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$  の範囲

になるように混合機に充填する充填工程と、

前記混合機に充填された複合粉末に圧縮、衝撃、剪断作用を生じさせて混合させるかあるいは粉碎混合させる混合工程とを備えたことを特徴とする非水電解質電池用正極の製造方法。

【請求項 5】 前記スピネル型マンガン酸リチウム、前記コバルト酸リチウムおよび前記ニッケル酸リチウムの一部をマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンおよびスズのいずれかから選択される他の金属で置換する工程を備えたことを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質電池用正極の製造方法。

【請求項 6】 前記スピネル型マンガン酸リチウム ( $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ ) の一部を前記他の金属で置換する場合は、リチウムと、マンガンと前記他の金属の和との原子比 C が  $0.56 \leq C \leq 0.62$  (但し、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$  かつ  $Y \leq 1.0$  である) の関係を有するように置換させることを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質電池用正極の製造方法。

【請求項 7】 リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質からなる負極とスピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする正極と非水電解質とからなる非水電解質電池であって、

一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$  (但し、リチウムとマンガンとの原子比が  $0.56 \leq Li/Mn = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$  で、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$  かつ  $Y \leq 1.0$  である) で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、

一般式  $Li_{1+z}CoO_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるコバルト酸リチウムあるいは一般式  $Li_{1+z}NiO_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるニッケル酸リチウムから選択される少なくとも 1 種とを、前記スピネル型マンガン酸リチウムの重量を A とし、前記コバルト酸リチウムあるいは前記ニッケル酸リチウムから選ばれる少なくとも 1 種の重量を B とした場合に  $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$  の範囲になるように混合された正極活物質からなる正極を備えたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 8】 前記スピネル型マンガン酸リチウム、前記コバルト酸リチウムおよび前記ニッケル酸リチウムはその一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンおよびスズのいずれかから選択される他の金属で置換されていることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解質電池。

【請求項 9】 前記スピネル型マンガン酸リチウム ( $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ ) の一部が前記他の金属で置換されている場合は、リチウムと、マンガンと前記他の金属の和

との原子比Cが $0.56 \leq C \leq 0.62$ （但し、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$ かつ $Y \leq 1.0$ である）の関係を有することを特徴とする請求項8に記載の非水電解質電池。

【請求項10】 前記非水電解質は有機電解液あるいは高分子固体電解質のいずれかから選択したことを特徴とする請求項7から請求項9のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項11】 前記高分子固体電解質は、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、およびこれらの二種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のようなフッ素系固体高分子から選択される高分子とリチウム塩と電解液を組み合わせるゲル状にした固体電解質であることを特徴とする請求項10に記載の非水電解質電池。

【請求項12】 リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質からなる負極とスピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする正極と非水電解質を用いた非水電解質電池の製造方法であって、

一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ （但し、リチウムとマンガンの原子比が $0.56 \leq Li/Mn = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$ で、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$ かつ $Y \leq 1.0$ である）で表されるスピネル型マンガン酸リチウムの粉末と、

一般式  $Li_{1+z}CoO_2$ （但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ）で表されるコバルト酸リチウムあるいは一般式  $Li_{1+z}NiO_2$ （但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ）で表されるニッケル酸リチウムから選択される少なくとも1種の粉末とを、

前記スピネル型マンガン酸リチウムの粉末の重量をAとし、前記コバルト酸リチウムあるいは前記ニッケル酸リチウムから選択される少なくとも1種の粉末の重量をBとした場合に $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$ の範囲になるように混合機に充填する充填工程と、

前記混合機に充填された複合粉末に圧縮、衝撃、剪断作用を生じさせて混合させるかあるいは粉碎混合させる混合工程とを備えたことを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項13】 前記スピネル型マンガン酸リチウム、前記コバルト酸リチウムおよび前記ニッケル酸リチウムの一部をマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンおよびスズのいずれかから選択される他の金属で置換する工程を備えたことを特徴とする請求項12に記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項14】 前記スピネル型マンガン酸リチウム（ $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ ）の一部を前記他の金属で置換する場合は、リチウムと、マンガと前記他の金属の和との原子比Cが $0.56 \leq C \leq 0.62$ （但し、 $-0.2$

$\leq X \leq 0.2$ かつ $Y \leq 1.0$ である）の関係を有するように置換させることを特徴とする請求項13に記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項15】 前記非水電解質は有機電解液あるいは高分子固体電解質のいずれかから選択したことを特徴とする請求項12から請求項14のいずれかに記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項16】 前記高分子固体電解質は、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、およびこれらの二種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のようなフッ素系固体高分子から選択される高分子とリチウム塩と電解液を組み合わせるゲル状にした固体電解質であることを特徴とする請求項15に記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする非水電解質電池用正極およびその製造方法、ならびにリチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質からなる負極とスピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする正極と非水電解質とからなる非水電解質電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる合金もしくは炭素材料などを負極活物質とし、コバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極材料とするリチウムイオン電池で代表される非水電解質電池が、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化されるようになった。

【0003】ところで、上述した非水電解質電池の正極材料のリチウム含有遷移金属酸化物のうち、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）にあつては、高容量であるという特徴を有する反面、安全性、性能的（例えば、過電圧が大きい）にコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）に劣るといった重大な問題が存在し、また、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）にあつては、資源が豊富で安価であるという特徴を有する反面、低エネルギー密度で高温でマンガン自体が溶解するという欠点を有することからコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）に劣るといった重大な問題が存在した。このため、現在においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）を用いることが主流となっている。

【0004】ところが、最近の小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等の民生用の小型機器のみならず、ハイブリッド自動車などの

大型機器の用途までこの種の非水電解質電池が用いられるようになると、資源量的に問題があるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) に代わる材料として、資源的に豊富で安価であるマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が注目されるようになった。このような背景にあって、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) の低エネルギー密度を解決するために、特開平9-293538号公報において、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) もしくはニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) を添加することで改善しようという試みがなされた。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-293538号公報において提案された方法であっても十分ではなかった。マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を正極活物質とした正極を改善するに際して、特に重要な点は、高温サイクル特性と保存特性の改善にある。高温サイクル特性については、異種元素の添加などによって結晶構造を安定化させる研究が数多くなされているが、有効な置換元素となるクロムなどは有害物質であつたり、添加元素の添加量が多い場合はエネルギー密度が低下する等の問題を生じ、実用的な改善策は未だ見つかっていないのが現状である。

【0006】また、保存特性については、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が電解液と容易に反応して自己放電し、その結果、ガスを発生させて電池特性を劣化させるという問題を生じた。この現象は特に放電状態で保存させた場合において顕著に現れる。また、高温保存時において、マンガン自体が溶解して、多量のガスを発生するという問題も生じ、有効な改善手段が見つからない。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】そこで、本発明は上記した課題を解決するためになされたものであって、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を主正極活物質として用いても、自己放電を抑制して放電保存特性および高温保存特性に優れ、放電作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高くて安全性の向上した非水電解質電池用正極を得るとともに、この正極を用いて上記特性の優れた非水電解質電池を得られるようにすることを目的とするものである。

【0008】このため、本発明の非水電解質電池用正極は、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2-y\text{O}_4$  (但し、リチウムとマンガンの原子比が  $0.56 \leq \text{Li}/\text{Mn} = (1+X)/(2-Y) \leq 0.62$  で、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$  かつ  $Y \leq 1.0$  である) で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、一般式  $\text{Li}_{1+z}\text{CoO}_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるコバルト酸リチウムあるいは一般式  $\text{Li}_{1+z}\text{NiO}_2$  (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ ) で表されるニッケル酸リチウムから選択される少なくとも1種

とを混合して備えるようにしている。

【0009】上記一般式で表されるマンガン酸リチウムは強い酸化剤として作用するため、電解液や電解質塩と反応して多量のガスを発生する。これにより、電池の性能が低下するだけでなく、内圧異常により電池の形状を変化させるとともに、漏液等を発生させて電池の安全性を低下させる。しかしながら、マンガン酸リチウムに、上記一般式で表されるコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムを添加して混合して正極とするか、あるいはその両方を添加して混合して正極とすることにより、ガス発生量を大幅に低減させることが実験により確認することができた。この理由は定かではないが、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムが、マンガ

ン酸リチウムの酸化剤作用に対する緩衝剤として作用し、酸化力を弱めることができたためと考えられる。【0010】また、マンガン酸リチウム正極は放電状態で保存すると、激しく自己放電し、電解液の分解を伴って多量のガスを発生する。これは、放電状態のマンガン酸リチウム正極と電解液等との分解反応により電池電圧が低下し、それに伴って負極の電位が上昇することと重なって、電解液の分解ガスが多量に発生するものと考えられる。しかしながら、上記一般式で表されるコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムを添加して混合して正極とするか、あるいはその両方を添加して混合して正極とすることにより、放電状態で保存した場合であっても、ガス発生を抑制することができた。

【0011】これは、放電末期のマンガン酸リチウムが不安定な低電圧になるに伴って、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムが有効に作用し、マンガ

ン酸リチウムの直接の劣化を防止するために保存特性が向上したものと考えられる。また、ガス発生についても、緩衝剤としてのコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムの作用により、マンガンの溶解が抑制されるために低減したものと考えられる。【0012】一方、スピネル型マンガン酸リチウムのリチウムとマンガンの原子比と高温充放電サイクル時の放電容量維持率を実験により求めた結果、リチウムとマンガンの原子比が0.56以上であると良好な放電容量維持率となった。また、スピネル型マンガン酸リチウムのリチウムとマンガンの原子比と単位活物質当たりの容量(比容量)を実験により求めた結果、リチウムとマンガンの原子比が0.62以下であると良好な比容量となった。このことから、スピネル型マンガン酸リチウムのリチウムとマンガンの原子比  $\text{Li}/\text{Mn}$  は  $0.56 \leq \text{Li}/\text{Mn} \leq 0.62$  の関係になるように設定することが望ましい。

【0013】そして、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムの混合量が増加するに伴って緩衝剤としての作用が増大するため、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムの添加量は5重量%以上が望まし

い。また、一般的に、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムの放電作動電圧はマンガン酸リチウムより低いため、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムを添加すると放電作動電圧がマンガン酸リチウム単独より低下すると考えられていたが、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムの方が電子導電性に優れているため、これらを混合した方が放電作動電圧が高くなった。

【0014】しかしながら、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムの添加量を 20 重量%以上添加すると、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムの単独の影響が大きくなるため、その添加量は 20 重量%未満が望ましい。結局、スピネル型マンガン酸リチウムの重量を A とし、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムから選択される少なくとも 1 種の重量を B とした場合に  $0.05 \leq B / (A + B) < 0.2$  となるように混合するのが好ましい。

【0015】また、マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウムおよびニッケル酸リチウムの高温充放電サイクル特性を改善するために、異種金属を添加して結晶構造を安定させることは種々の研究がなされているが実用的な異種金属は未だ見つかっていない。そこで、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムを混合した正極に添加する異種金属を検討した結果、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンおよびスズのいずれかから選択すればよいことがわかった。

【0016】そして、スピネル型マンガン酸リチウムに異種金属を添加する場合であっても、リチウムと、マンガンと異種金属との和との原子比  $Li / (Mn + \text{異種金属})$  は、 $0.56 \leq Li / (Mn + \text{異種金属}) \leq 0.62$  の関係になるように設定するのが高温充放電サイクル時の放電容量維持率および単位活物質当たりの容量（比容量）の点で望ましい。

【0017】上述したような正極を、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムまたはその両方を添加混合して製造する場合、これらを単に混合しただけであるとそれぞれの粒子が互いに直接接触する度合いが少なくなるため、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムを添加する効果が十分に発揮することができない。しかしながら、これらを圧縮・粉砕作用あるいは圧縮・衝撃・剪断作用により混合すると、それぞれの粒子が互いに直接接触する度合いが多くなるため、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムを添加する効果を十分に発揮することができるようになる。

【0018】そして、これらを圧縮・粉砕作用により混合する場合と、圧縮・衝撃・剪断作用により混合する場合

を比較すると、圧縮・粉砕作用により混合すると、二次粒子を破壊しながら混合するため、正極としての性能を低下させるのに対して、圧縮・衝撃・剪断作用により混合すると、二次粒子の形状を維持しつつ混合することができるので、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムを添加する効果を十分に発揮することができるようになる。

【0019】本発明のマンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムまたはその両方を添加混合して製造した正極は、有機電解液を用いた非水電解質電池に適用できることのみならず、高分子固体電解質を用いた非水電解質電池に適用できることに大きな特徴がある。これは、高分子固体電解質は電解液に比較して粘度が大きいため、マンガン酸リチウムを単独で用いた正極にあっては含液性の点で問題を生じる。しかしながら、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムまたはその両方を添加混合して製造した正極にあっては、正極の厚みを薄くできるため含液性の点を解消できるようになる。

【0020】そして、高分子固体電解質としては、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、およびこれらの二種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のようなフッ素系固体高分子から選択される高分子とリチウム塩と電解液を組み合わせることでゲル状にした固体電解質が好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】について、本発明の実施の形態を以下に説明する。

#### 1. 正極の作製

##### （1）実施例 1

一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ （但し、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$  かつ  $y \leq 1.0$  である）で表されるスピネル型マンガン酸リチウム 95 重量%と、一般式  $Li_{1+z}CoO_2$ （但し、 $-0.5 \leq z \leq 0.5$ ）で表されるコバルト酸リチウム 5 重量%との複合粉末を 200 g 用意し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した混合粉末を混合装置（例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置（AM-15F））内に充填する。

【0022】これを、回転数 1500 rpm で 10 分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とする。この混合により、マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して実施例 1 の正極板 a とした。

##### 【0023】（2）実施例 2

一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ （但し、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、

2かつ $Y \leq 1.0$ である)で表されるスピネル型マンガン酸リチウム90重量%と、一般式 $Li_{1+z}CoO_2$ (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ )で表されるコバルト酸リチウム10重量%との複合粉末を200g用意し、この混合粉末を混合装置(例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置(AM-15F))内に充填する。

【0024】これを、回転数1500rpmで10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とする。この混合により、マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質に適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した後、フッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して実施例2の正極板bとした。

#### 【0025】(3) 実施例3

一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ (但し、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$ かつ $Y \leq 1.0$ である)で表されるスピネル型マンガン酸リチウム85重量%と、一般式 $Li_{1+z}CoO_2$ (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ )で表されるコバルト酸リチウム15重量%との複合粉末を200g用意し、この混合粉末を混合装置(例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置(AM-15F))内に充填する。

【0026】これを、回転数1500rpmで10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とする。この混合により、マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質に適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した後、フッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して実施例3の正極板cとした。

#### 【0027】(4) 実施例4

一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ (但し、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$ かつ $Y \leq 1.0$ である)で表されるスピネル型マンガン酸リチウム80.5重量%と、一般式 $Li_{1+z}CoO_2$ (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ )で表されるコバルト酸リチウム19.5重量%との複合粉末を200g用意し、この混合粉末を混合装置(例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置(AM-15F))内に充填する。

【0028】これを、回転数1500rpmで10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とする。この混合により、マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質に適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した後、フッ素

樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して実施例4の正極板dとした。

#### 【0029】(5) 比較例1

一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ (但し、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$ かつ $Y \leq 1.0$ である)で表されるスピネル型マンガン酸リチウムに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した後、フッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して比較例1の正極板eとした。

#### 【0030】(6) 比較例2

一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ (但し、 $-0.2 \leq X \leq 0.2$ かつ $Y \leq 1.0$ である)で表されるスピネル型マンガン酸リチウム70重量%と、一般式 $Li_{1+z}CoO_2$ (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ )で表されるコバルト酸リチウム30重量%との複合粉末を200g用意し、この混合粉末を混合装置(例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置(AM-15F))内に充填する。

【0031】これを、回転数1500rpmで10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とする。この混合により、マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質に適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した後、フッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して比較例2の正極板fとした。

#### 【0032】(7) 比較例3

一般式 $Li_{1+z}CoO_2$ (但し、 $-0.5 \leq Z \leq 0.5$ )で表されるコバルト酸リチウムに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した後、フッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して比較例3の正極板gとした。

【0033】上述のようにして作製した実施例1~4の正極板a, b, c, dおよび比較例1~3の正極板e, f, gの厚みを測定するとともに、各正極板a, b, c, d, e, f, gをそれぞれ3極式ガラスセル内に配置し、対極および参照極にリチウム金属を用いて配置して、4.3V~3.1Vまで充放電試験を行って初期充電容量を測定すると、下記の表1に示すような結果となった。

#### 【0034】

#### 【表1】

11

12

正極板の種類	正極板の厚み (μm)	初期充電容量 (mAh/g)
a	180	112.8
b	176	115.5
c	172	118.3
d	169	121.0
e	184	110.0
f	163	126.5
g	130	165.0

【0035】上記表1より明らかなように、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを添加することにより、エネルギー密度が向上し、原材料コストを大幅に低減させることが可能となる。また、正極板の厚みも薄くできるので負荷特性が向上するとともに、マンガン酸リチウムのみを用いた正極板をコバルト酸リチウムの厚み程度まで圧延すると、注液時に電解液が完全に含液され難く、かつ、あまり圧延すると正極板の折り曲げ強度も弱くなるという問題も解決できるようになる。

【0036】なお、マンガン酸リチウムあるいはコバルト酸リチウムの一部を異種金属で置換しても同様な効果を生じる正極板が得られるようになる。ここで、異種金属としては、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、バナジウム (V)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ストロンチウム (Sr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo) およびスズ (Sn) 等から選択して用いるようにすればよい。

#### 【0037】2. 負極の作製

リチウムイオンを挿入・脱離し得る負極活物質とフッ素樹脂系結着剤と水とを混合して負極合剤とする。この負極合剤を銅箔からなる負極集電体の両面に塗着して負極板とする。なお、負極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離し得るカーボン系材料、例えば、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等が好適である。また、酸化錫、酸化チタン等のリチウムイオンを挿入・脱離し得る酸化物を用いてもよい。

#### 【0038】3. リチウムイオン試験電池の作製

上述のようにして作製した実施例1～4の正極板 a, b, c, d および比較例1～3の正極板 e, f, g にリードを取り付けるとともに、上述のようにして作製された負極板にリードを取り付け、これらの各正・負極板をポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し

て各渦巻状電極体とする。これらの各渦巻状電極体をそれぞれの電池外装缶に挿入した後、各リードを正極端子あるいは負極端子に接続する。この外装缶内にエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の等容積混合溶媒に電解質塩として1モル/リットルの六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) を添加した電解液を注入した後、封口して公称容量500mAhの各試験電池A～Gを構成する。なお、電池の形状は薄型であっても、角形であっても、円筒型であってもどのような形状でも良いし、そのサイズについても特に制限はない。

【0039】ここで、実施例1の正極板 a を用いて構成した試験電池を実施例1の電池Aとし、実施例2の正極板 b を用いて構成した試験電池を実施例2の電池Bとし、実施例3の正極板 c を用いて構成した試験電池を実施例3の電池Cとし、実施例4の正極板 d を用いて構成した試験電池を実施例4の電池Dとした。また、比較例1の正極板 e を用いて構成した試験電池を比較例1の電池Eとし、比較例2の正極板 f を用いて構成した試験電池を比較例2の電池Fとし、比較例3の正極板 g を用いて構成した試験電池を比較例3の電池Gとした。

【0040】なお、混合溶媒としては、上述したエチレンカーボネート (EC) にジエチルカーボネート (DEC) を混合したもの以外に、水素イオンを供給する能力のない非プロトン性溶媒を使用し、例えば、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) を混合したものを用いることができる。また、その混合比については、ECに対してDEC、DMC、EMCから選択した1種を5:95～60:40の範囲で混合したものを使用できる。また、電解質としては、上述したLiPF<sub>6</sub>以外に、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>に代表されるイミド塩等を使用することができる。

#### 【0041】4. 試験

##### (1) 高温保存試験

上述のようにして作製した各電池A～Gを、室温の雰囲気



気で500mA(1C)の充電電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、10分間休止し、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vになるまで放電させる。4.2V-500mA定電流一定電圧充電および500mA定電流放電を行った。このように、充放電を行った後、室温の雰囲気中で500mA(1C)の充電電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、60℃の雰囲気中で20日間保存した。

【0042】保存後の各電池A～Gの電池電圧とガス発生\*

電池種類	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
A	0.16	4.6	57	73
B	0.15	3.7	59	76
C	0.15	2.7	61	78
D	0.13	2.3	63	79
E	0.17	6.2	56	72
F	0.13	2.1	64	80
G	0.11	1.0	67	84

【0044】上記表2から明らかなように、マンガン酸リチウムのみを正極活物質とした正極を用いた比較例1の電池Eはガス発生量が多いことが分かる。これは、マンガン酸リチウムはその強い酸化剤としての能力を有するため、電解液や電解質塩と反応して多量のガスを発生したと考えられる。これにより、ラミネート外装体を用いた電池のみならず、ハードケースを用いた電池の形状を変化させるとともに、内圧異常や漏液等の原因となつて、電池の安全性を大きく低下させることとなる。

【0045】一方、図1および表2より明らかなように、電池A→電池B→電池C→電池D→電池F→電池Gというようにコバルト酸リチウムの添加量を増大させるに伴って、発生ガス量および電圧降下(即ち、自己放電)が低下し、容量維持率および容量回復率が増大する結果となった。これは、コバルト酸リチウムを添加すると、コバルト酸リチウムは電解液等との反応を抑制する作用があるため、緩衝剤として作用してガス発生量が低減したと考えられる。

#### 【0046】(2)放電後保存試験

上述のようにして作製した各電池A～Gを、室温の雰囲気中で500mA(1C)の充電電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、10分間休止し、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vに

\*生量を測定した後、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vになるまで放電させた時の放電時間から保存後放電容量を求め、初期容量に対する比を求めて容量維持率を算出した。また、これを再度、充放電させてその放電時間から回復容量を求め、初期容量に対する比を求めて容量回復率を算出した。これらの結果を下記の表2に示した。また、コバルト酸リチウムの添加量とガス発生量の関係をグラフにすると図1に示すような結果となった。

【0043】

【表2】

なるまで放電させる。4.2V-500mA定電流一定電圧充電および500mA定電流放電を行った後、60℃の雰囲気中で20日間保存し、保存後の各電池A～Gの電池電圧とガス発生量を測定すると、下記の表3に示すような結果となった。また、コバルト酸リチウムの添加量とガス発生量の関係をグラフにすると図1に示すような結果となった。

【0047】

【表3】

電池種類	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)
A	1.62	6.3
B	0.98	3.8
C	0.63	2.4
D	0.43	2.1
E	3.44	8.9
F	0.37	1.8
G	0.17	0.8

【0048】上記表3から明らかなように、マンガン酸

リチウムのみを正極活物質とした正極を用いた比較例 1 の電池 E は、充電保存後よりも放電保存後において、電池電圧がほぼ 0 V になるまで激しく自己放電し、電解液の分解を伴って多量のガスが発生した。これは、放電状態のマンガン酸リチウムは電解液等との分解反応により正極の電位が低下し、それに伴って負極の電位が上昇することと重なって分解ガスが多量に発生したと考えられる。

【0049】一方、図 1 および表 3 より明らかなように、電池 A → 電池 B → 電池 C → 電池 D → 電池 F → 電池 G というようにコバルト酸リチウムの添加量を増大させるに伴って、発生ガス量および電圧降下（即ち、自己放電）が低下する結果となった。この原因については明らかではないが、放電末期のマンガン酸リチウムの不安定な低電圧領域になるにつれてコバルト酸リチウムが有効に働き、マンガン酸リチウムの直接の劣化を防止して保存特性が向上したと考えられる。また、ガス発生については、コバルト酸リチウムが緩衝剤として作用してガス発生量が低減された考えられる。

#### 【0050】(3) 高温サイクル試験

上述のようにして作製した各電池 A ~ G を、60℃の雰囲気で 500 mA (1 C) の充電電流で 4.2 V まで充電し、4.2 V 到達後から充電電流が 25 mA 以下となるまで 4.2 V 定電圧充電した後、10 分間休止し、500 mA (1 C) の放電電流で放電終止電圧が 3.0 V になるまで放電させるという充放電サイクル試験を行い、各サイクルでの放電容量を測定してグラフで表すと図 2 に示すような結果となった。

【0051】なお、図 2 において、●印は実施例 1 の正極 a（コバルト酸リチウムの添加量が 5 重量%のもの）を用いた実施例 1 の電池 A を示し、◇印は実施例 2 の正極 b（コバルト酸リチウムの添加量が 10 重量%のもの）を用いた実施例 2 の電池 B を示し、◆印は実施例 3 の正極 c（コバルト酸リチウムの添加量が 15 重量%のもの）を用いた実施例 3 の電池 C を示し、□印は実施例 4 の正極 d（コバルト酸リチウムの添加量が 19.5 重量%のもの）を用いた実施例 4 の電池 D を示し、○印は比較例 1 の正極 e（コバルト酸リチウムが無添加のもの）を用いた比較例 1 の電池 E を示し、■印は比較例 2 の正極 f（コバルト酸リチウムの添加量が 30 重量%のもの）を用いた比較例 2 の電池 F を示し、△印は比較例 3 の正極 g（コバルト酸リチウムのみのもの）を用いた比較例 3 の電池 G を示す。

【0052】図 2 より明らかなように、コバルト酸リチウムの添加量が多いほどサイクル特性の劣化が少なくなることが分かる。これは、コバルト酸リチウムが緩衝剤として作用し、マンガン酸リチウムが電解液や電解質塩と直接反応するのが抑制されたものと考えられる。なお、この抑制効果はコバルト酸リチウムの添加量が多くなるにつれて増大することから、最低限でも 5 重

量%以上とする必要がある。

#### 【0053】(4) 充放電試験

上述のようにして作製した各電池 A ~ G を、室温の雰囲気 500 mA (1 C) の充電電流で 4.2 V まで充電し、4.2 V 到達後から充電電流が 25 mA 以下となるまで 4.2 V 定電圧充電した後、10 分間休止し、500 mA (1 C) の放電電流で放電終止電圧が 3.0 V になるまで放電させ、その放電曲線を表すと、図 3 に示すような結果となった。

【0054】なお、図 3 において、●印は実施例 1 の正極 a（コバルト酸リチウムの添加量が 5 重量%のもの）を用いた実施例 1 の電池 A を示し、◇印は実施例 2 の正極 b（コバルト酸リチウムの添加量が 10 重量%のもの）を用いた実施例 2 の電池 B を示し、◆印は実施例 3 の正極 c（コバルト酸リチウムの添加量が 15 重量%のもの）を用いた実施例 3 の電池 C を示し、△印は実施例 4 の正極 d（コバルト酸リチウムの添加量が 19.5 重量%のもの）を用いた実施例 4 の電池 D を示し、○印は比較例 1 の正極 e（コバルト酸リチウムが無添加のもの）を用いた比較例 1 の電池 E を示し、▲印は比較例 2 の正極 f（コバルト酸リチウムの添加量が 30 重量%のもの）を用いた比較例 2 の電池 F を示し、□印は比較例 3 の正極 g（コバルト酸リチウムのみのもの）を用いた比較例 3 の電池 G を示す。

【0055】通常、コバルト酸リチウムを用いた正極の作動電圧はマンガン酸リチウムを用いた正極の作動電圧より低いため、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを添加するとその作動電圧が低下すると考えられていた。しかしながら、図 3 より明らかなように、コバルト酸リチウムを 20 重量%まで添加した正極、即ち、実施例 1 の正極 a（図 3 の●印）、実施例 2 の正極 b（図 3 の◇印）、実施例 3 の正極 c（図 3 の◆印）、実施例 4 の正極 d（図 3 の△印）を用いた電池の作動電圧が高い結果となった。

【0056】これは、コバルト酸リチウムの方がマンガン酸リチウムよりも電子導電性が優れているためと考えられる。即ち、コバルト酸リチウムの添加量が 20 重量%までであると、マンガン酸リチウムが有する作動電圧を維持しつつ、かつコバルト酸リチウムが有する導電性を維持できるため、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを添加することにより、その作動電圧が高くなったといえることができる。

【0057】そして、コバルト酸リチウムの添加量が 30 重量%以上になると、コバルト酸リチウム単独の性能が現れて、コバルト酸リチウムの支配性を帯びてくるため、マンガン酸リチウム単独と同程度の作動電圧になるものと考えられる。以上のことから、コバルト酸リチウムの添加量は 20 重量%程度までが好ましい。なお、これらの各正極 a ~ g を用い、対極および参照極に金属リチウム箔を使用して 3 極式ガラスセルにて 4.3 V ~

3. 1Vまでの電圧領域で充放電試験を行った場合でも同様の結果が得られた。

#### 【0058】(5) 過充電試験

マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを添加すると耐過充電特性が低下することが予想されるので、以下のように過充電試験を行い、耐過充電特性について検討した。即ち、上述のようにして作製した各電池A～Gをそれぞれ3個ずつ用意し、これらの3個ずつの各電池A～Gを500mA(1C)および1500mA(3C)の\*

電池種類	A	B	C	D	E	F	G
1C過充電	○	○	○	○	○	○	○
3C過充電	○	○	○	△	○	×	×

【0060】上記表4から明らかなように、1Cの過充電においてはいずれの電池も異常が生じなかった。しかしながら、3Cの過充電においては、コバルト酸リチウムの性能支配が少ないと思われる15重量%までの添加量においては異常が生じなかったのに対して、添加量が30重量%以上になると異常が発生した。また、添加量が19.5重量%であると、異常が生じたものと、生じなかったものがあつた。このことから、コバルト酸リチウムの添加量は20重量%未満にすることが望ましい。

【0061】また、コバルト酸リチウムの添加量を15重量%とした正極(実施例3の正極c)を用いた電池Cについての3C過充電時の特性(過充電時間に対する電池電圧、過充電電流、電池表面温度)を測定すると、図4に示すような結果となり、コバルト酸リチウムの添加量を19.5重量%とした正極(実施例4の正極d)を用いた電池Dについての3C過充電時の特性を測定すると、図5に示すような結果となった。なお、この3C過充電試験においては、電池電圧が12Vになると、充電電流がカットされるような回路を用いて行った。

【0062】図4の場合は、電池電圧が12Vのとき、電池の表面温度は80℃前後と低く、充電電流がカットされた後は余熱で電池温度が上昇しているだけで、放熱が徐々に行われた。一方、図5の場合は、電池電圧が12Vのとき、すでに電池の表面温度は200℃以上の高温となっており、安全弁が作動して放熱され、電池温度が急激に下降した。以上のことから、コバルト酸リチウムの添加量を20重量%以上とした場合には、過充電時に熱暴走が生じるため、コバルト酸リチウムの添加量は20重量%未満とすることが望ましい。

#### 【0063】4. 混合方法の検討

ついで、コバルト酸リチウムの添加量を15重量%と固定して、マンガン酸リチウムとの混合方法を変化させた場合の電池性能の相違について検討した。即ち、上述したように、マンガン酸リチウムに15重量%のコバルト

\*充電電流で過充電を行い、そのときの電池異常(電池安全弁の作動、漏液の発生等)を観測すると表4に示すような結果となった。なお、表4において、○印は3個とも異常を生じなかったことを示し、△印は3個のうち1個が異常を生じたことを示し、×印は3個の全てに異常が生じたことを示している。

#### 【0059】

#### 【表4】

酸リチウムを添加し、これらに適量の炭素導電剤およびグラファイトとを混合した後に、圧縮・衝撃・剪断作用を生じさせるように高速攪拌処理した正極活物質合剤を用いて形成したものを正極c(実施例3の正極cと同様である)とした。

【0064】また、マンガン酸リチウムと、15重量%のコバルト酸リチウムと、適量の炭素導電剤およびグラファイトとを混合(単純混合)したものをスラリー状に分散させた正極活物質合剤を用いて形成したものを正極hとした。また、マンガン酸リチウムと、15重量%のコバルト酸リチウムと、適量の炭素導電剤およびグラファイトとを混合した後、らいかい式乳鉢に擦り潰しながら混合して、圧縮・粉碎作用により混合(粉碎混合)した正極活物質合剤を用いて形成したものを正極iとした。

【0065】このようにして得られた正極活物質合剤を電子顕微鏡で観察すると、高速攪拌処理した正極活物質合剤はそれぞれの粒子が直接接触して混合されている粒子が多かったのに対して、単純混合したものは直接接触して混合されている粒子が少なかった。また、これらの正極活物質合剤の粒度分布を分布測定すると、図6に示すような結果となった。なお、図6において、図6

(a)は高速攪拌処理した粒子の粒度分布を示し、図6(b)は単純混合した粒子の粒度分布を示し、図6(c)は粉碎混合した粒子の粒度分布を示している。

【0066】図6より明らかなように、粉碎混合においては粒子径が小さい粒子の分布が多いことが分かる。これは、粉碎混合においては、マンガン酸リチウム等を製造する際の焼結時に生じた2次粒子を破壊しながら混合されたためと考えられる。一方、高速攪拌処理においては、単純混合とほぼ同様な粒度分布になっていることが分かる。これは、高速攪拌処理においては2次粒子の形状をほぼ維持して混合することができることを意味している。

【0067】ついで、上述のようにして作製した各正極

c, h, i を用いて、上述と同様に公称容量500mAhの試験電池を作製した。なお、正極cを用いた電池を電池Cとし、正極hを用いた電池を電池Hとし、正極iを用いた電池を電池Iとした。これらの各電池C, H, Iと、上述した電池E（比較例1の正極eを用いた電池）を用いて、上述と同様に充放電を行って放電曲線（500mA（1C））を求めると図7に示すような結果となった。図7より明らかなように、いずれの混合方法であっても、コバルト酸リチウムを添加効果があることが分かる。しかしながら、高速攪拌処理を行った正極cを用いた電池Cおよび粉碎混合を行った正極iを用いた電池Iは単純混合を行った正極hを用いた電池Hよりも優れた特性となった。

【0068】について、これらの各電池C, H, Iと、上述した電池E（比較例1の正極eを用いた電池）を用いて、上述と同様に高温（60℃）充放電サイクル試験を行って、サイクル特性を求めると図8に示すような結果となった。図8より明らかなように、高速攪拌処理を行った正極cを用いた電池Cは粉碎混合を行った正極iを用いた電池Iよりも優れた特性となった。これは、粉碎混合を行った正極iにおいては、マンガン酸リチウムの製造工程で得られた2次粒子を破壊しながら混合するため、2次粒子の持つ正極としての性能を低下させたと考えられる。以上のことから、コバルト酸リチウムを添加した効果をうまく引き出すためには粒子形状を維持しつつ一体化した粒子の割合が多いことが望ましい。

【0069】5. ニッケル酸リチウムを添加した場合について、コバルト酸リチウムに代えてニッケル酸リチウムをマンガン酸リチウムに添加した場合について検討した。一般式 $Li_{1-x}Mn_{2-y}O_4$ （但し、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ かつ $y \leq 1.0$ である）で表されるスピネル型マンガン酸リチウム85重量%と、一般式 $Li_{1-z}NiO_2$ ＊

＊（但し、 $-0.5 \leq z \leq 0.5$ ）で表されるニッケル酸リチウム15重量%との複合粉末を200g用意し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した混合粉末を混合装置（例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置（AM-15F））内に充填する。

【0070】これを、回転数1500rpmで10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とする。この混合により、マンガン酸リチウムに対してニッケル酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とする。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して正極板jとした。

【0071】について、上述のようにして作製した正極板jを用いて、上述と同様に公称容量500mAhの試験電池Jを作製した。この電池Jと、上述した電池C（実施例3の正極板cを用いた電池）および電池E（比較例1の正極板eを用いた電池）を用いて、上述と同様に充放電（500mA（1C））を行って放電曲線を求めると図9に示すような結果となった。図9より明らかなように、コバルト酸リチウムに代えてニッケル酸リチウムを添加しても、マンガン酸リチウム単独よりも放電性能が向上していることが分かる。

【0072】について、これらの各電池J, E, Cを用いて、上述と同様に4.2Vまで充電した後、高温（60℃）で20日間保存した場合の電池電圧およびガス発生量を測定するとともに、容量維持率および容量回復率を求めると下記の表5に示すような結果となった。

【0073】

【表5】

電池種類	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
J	0.16	3.1	59	76
E	0.17	6.2	56	72
C	0.15	2.7	61	78

【0074】また、これらの各電池J, E, Cを用いて、上述と同様に3.0Vまで放電した後、高温（60℃）で20日間保存した場合の電池電圧およびガス発生量を測定すると下記の表6に示すような結果となった。

【表6】

電池種類	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)
J	1.21	3.1
E	3.44	8.9
C	0.63	2.4

【0075】上記表5及び表6から明らかなように、コバルト酸リチウムに代えてニッケル酸リチウムを添加しても、マンガン酸リチウム単独よりも放電性能を向上さ

せることができた。

【0076】6. マンガン酸リチウムのリチウムとマンガンの原子比の検討

上述したマンガン酸リチウムは、リチウムとマンガンの原子比(Li/Mn)が0.601のスピン型マンガン酸リチウムを用いたが、この原子比(Li/Mn)はマンガン酸リチウムの持つエネルギー密度および60℃でのサイクル特性に密接に関わってくるため、この原子比(Li/Mn)について検討した。まず、原子比(Li/Mn)に対する60℃での300サイクル時の容量維持率(サイクル特性)を求めると、図10に示すような結果となった。また、原子比(Li/Mn)に対する単位活物質当たりの正極活物質容量(正極活物質比容量(mAh/g))を測定すると図11に示すような結果となった。

【0077】図10から言えることは、原子比(Li/Mn)が0.56以上であれば、原子比(Li/Mn)が大きくなるほど高温時(60℃)の300サイクル時の容量維持率が高くなるが、原子比(Li/Mn)が0.62より大きくなってもこれ以上は容量維持率は大きくはならなかった。一方、図11から言えることは、原子比(Li/Mn)が大きくなると正極活物質比容量が小さくなった。以上のことから、容量維持率からすると原子比(Li/Mn)は0.56以上とする必要があるが、あまり原子比(Li/Mn)が大きくなると、今度は正極活物質比容量が小さくなるため、容量維持率が変わらなくなる0.62までで十分である。結局、原子比(Li/Mn)が0.56≤Li/Mn≤0.62の関係となるような値のものから選択して用いるのが望ましい。

【0078】また、マンガン酸リチウムの一部を異種金属(例えば、Mg、Al、Ca、V、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Nb、MoおよびSn等)で置換したものについては、置換する金属によって異なるが、リチウムと、マンガンと異種金属(Metal)の和との原子比(Li/(Mn+Metal))が0.56≤Li/(Mn+Metal)≤0.62の関係となるような値のものから選択して用いるのが望ましい。

電池種類	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
K	0.13	1.6	63	79
L	0.15	4.8	59	73

【0084】また、これらの各電池K、Lを用いて、上述と同様に3.0Vまで放電した後、高温(60℃)で20日間保存した場合の電池電圧およびガス発生量を測定すると下記の表8に示すような結果となった。

【表8】

# 【0079】7. 高分子固体電解質電池の作製

上述した例においては、本発明をリチウムイオン電池に適用する例について説明したが、本発明をポリマー電池(高分子固体電解質電池)に適用すれば有効である。特に、ポリマー電池は電解液と比較して粘度が高いため、マンガン酸リチウム単独での使用は含液性の点で大きな問題となってくる。本発明をポリマー電池に適用すれば、正極板の厚みを薄くできるため、この点からも有効である。

【0080】なお、ここでいうポリマーとは、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、およびこれらの二種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)のようなフッ素系固体高分子から選択される高分子とリチウム塩と電解液を組み合わせることでゲル状にした固体電解質である。

【0081】について、ポリマー電池(高分子固体電解質電池)の作製例について説明する。ポリエチレン多孔質体を正極板と負極板とで挟み込んだ後、電池外装体内に挿入する。この電池外装体内に、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量が1000のもの)とエチレンカーボネートあるいはジエチルカーボネートの等量混合溶媒に、1mol/lとなるように6フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を溶解した溶液とを容量比が1:10の割合となるように混合する。この混合溶液に重合開始剤としてt-ヘキシルパーオキシジバレート(5000ppm添加したもの)を3ml注入した後、60℃の温度で3時間加熱して硬化処理して、ポリマー電池を作製する。ここで、正極板として上述した実施例3の正極板cを用いたポリマー電池を電池Kとし、比較例1の正極板eを用いたポリマー電池を電池Lとした。

【0082】について、これらの各電池K、Lを用いて、上述と同様に4.2Vまで充電した後、高温(60℃)で20日間保存した場合の電池電圧およびガス発生量を測定するとともに、容量維持率および容量回復率を求めると下記の表7に示すような結果となった。

# 【0083】

【表7】

電池種類	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)
K	0.53	1.7
L	3.22	5.3

【0085】上記表7、表8より明らかなように、ポリマー電池においてもリチウムイオン電池と同様にコバルト酸リチウムの添加効果が現れていることが分かる。以上に述べたように、本発明によれば、主正極活物質であるマンガン酸リチウムに適量のコバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムから選択した少なくとも1種を添加することにより、高温特性、保存特性に優れ、かつ放電作動電圧に優れた非水電解液電池が得られるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 60℃保存時のコバルト酸リチウムの添加量とガス発生量の関係を示す図である。

【図2】 60℃でのサイクル特性を示す図である。

【図3】 1Cでの放電曲線を示す図である。

【図4】 コバルト酸リチウムの添加量が15重量%の場合での3C過充電時間と、電池電圧、充電電流、電池表面温度の関係を示す図である。

【図5】 コバルト酸リチウムの添加量が20重量%の場合での3C過充電時間と、電池電圧、充電電流、電池表面温度の関係を示す図である。

【図6】 混合方法を代えた場合の正極合剤の粒度分布を示す図である。

10 【図7】 混合方法を代えた場合の1Cでの放電曲線を示す図である。

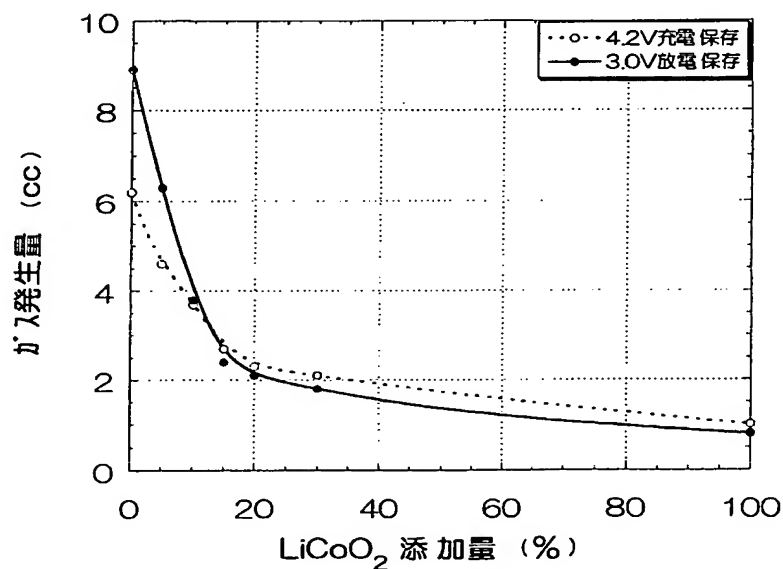
【図8】 混合方法を代えた場合の60℃でのサイクル特性を示す図である。

【図9】 添加材料に相違による1Cでの放電曲線を示す図である。

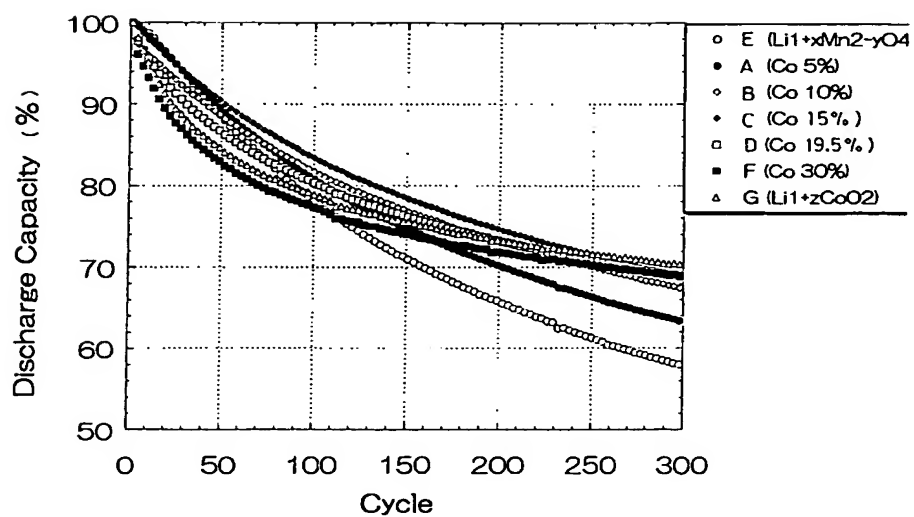
【図10】 リチウムとマンガンの原子比に対する容量維持率の関係を示す図である。

【図11】 リチウムとマンガンの原子比に対する比容量の関係を示す図である。

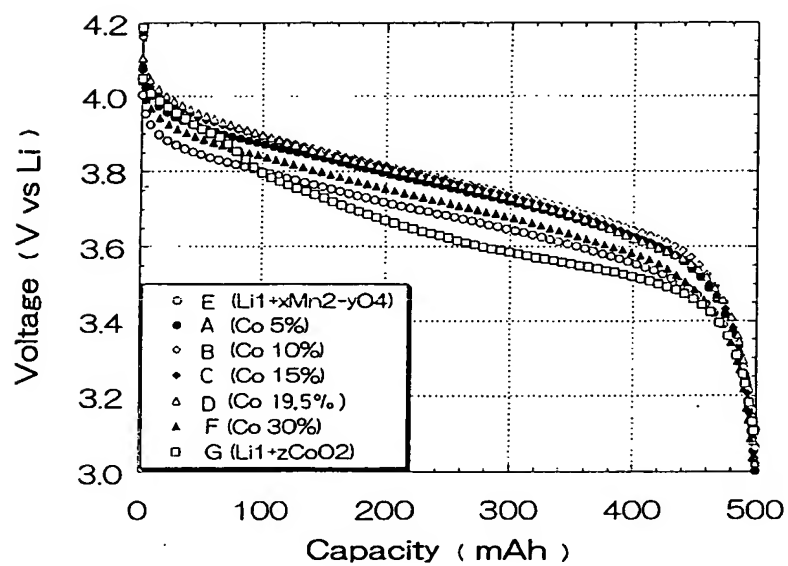
【図1】



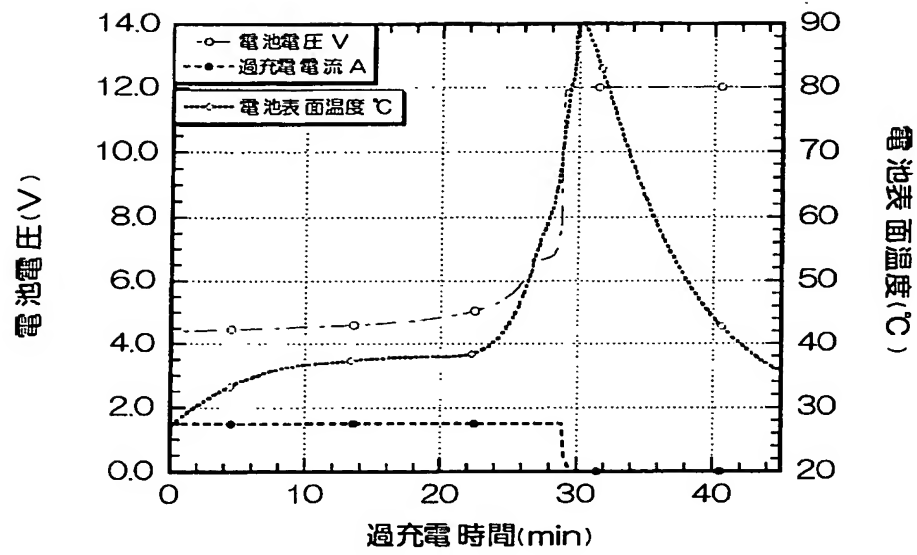
【図 2】



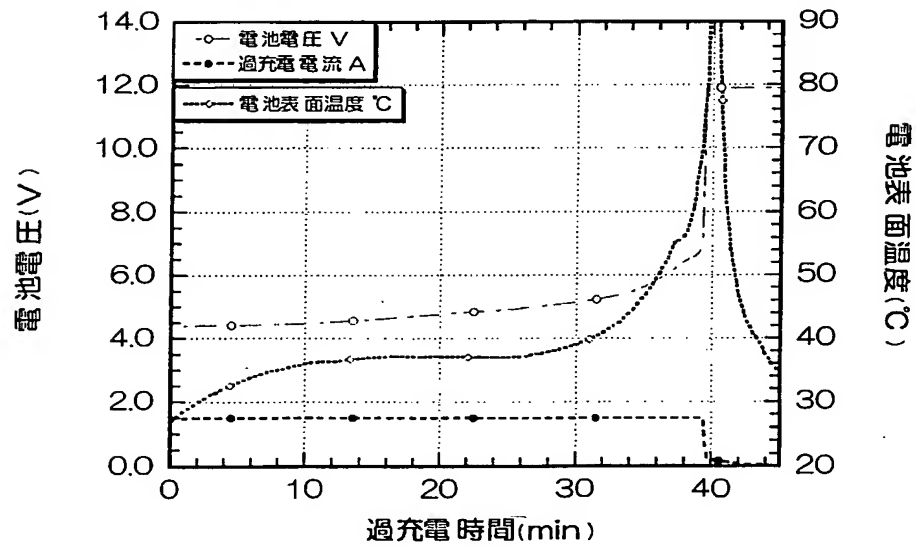
【図 3】



【図 4】

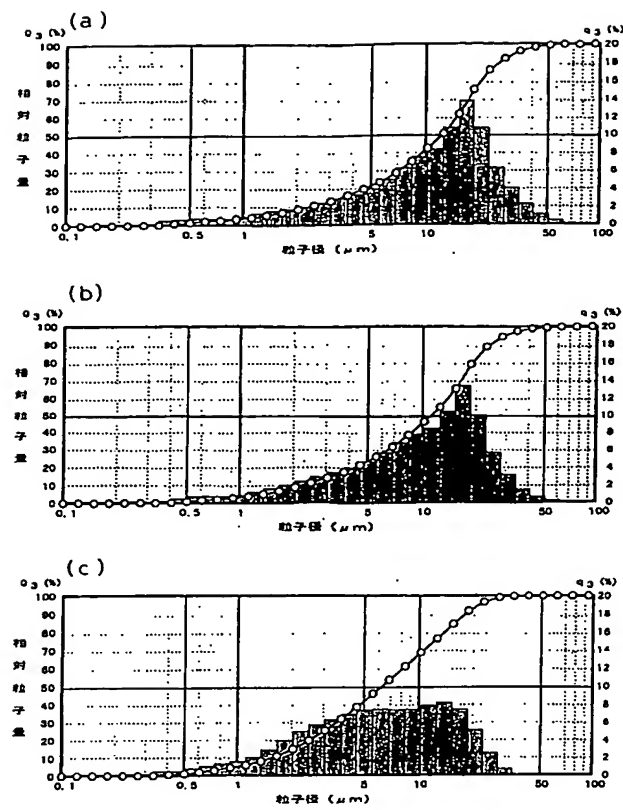


【図 5】

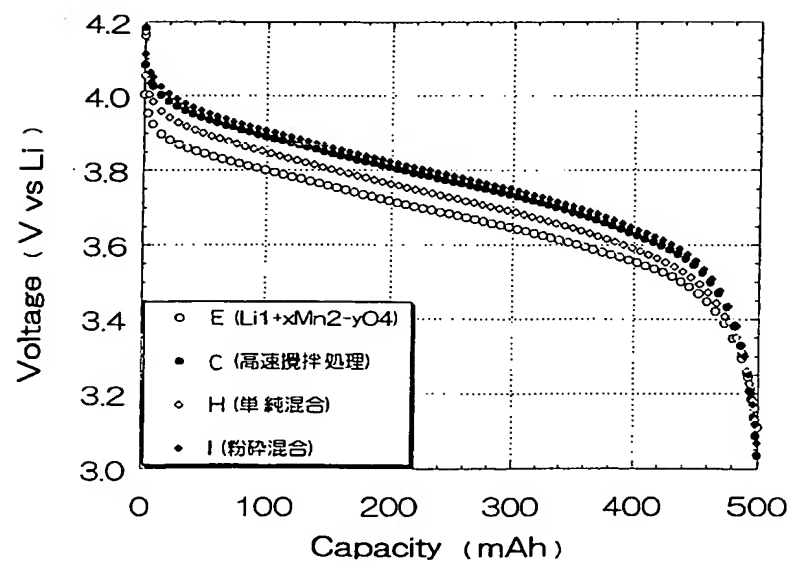




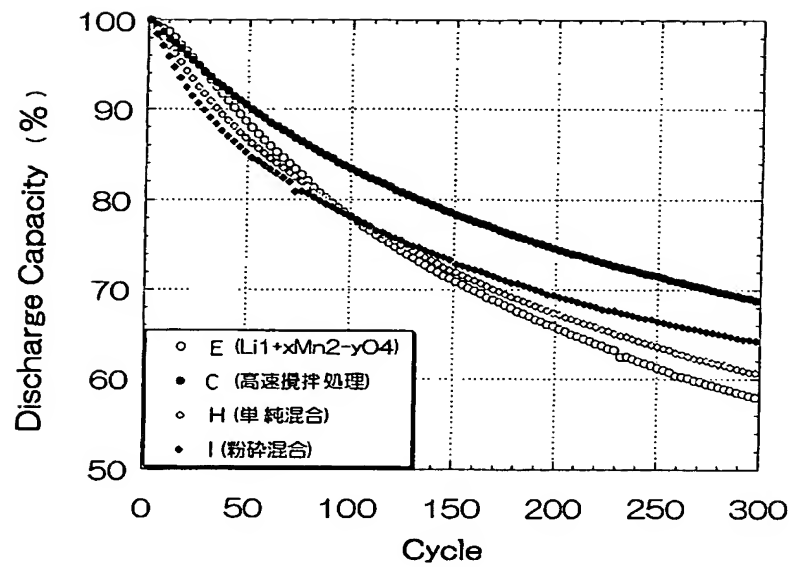
【図6】



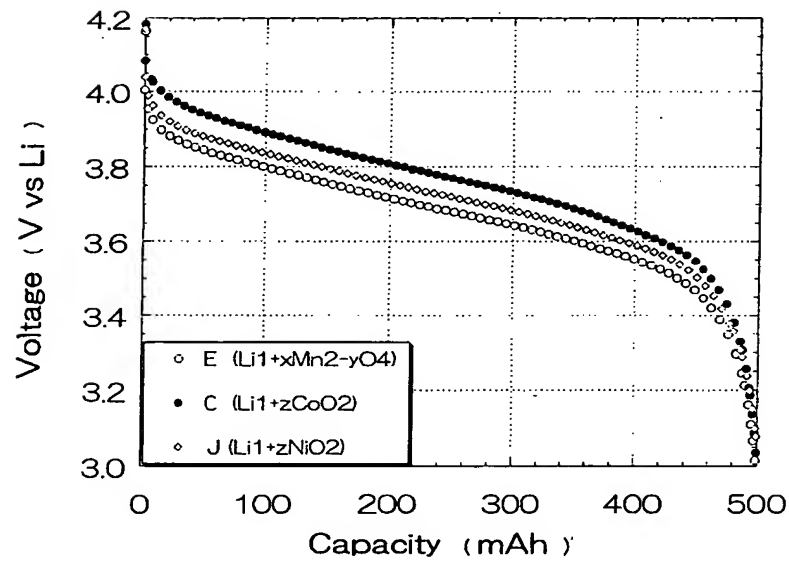
【図7】



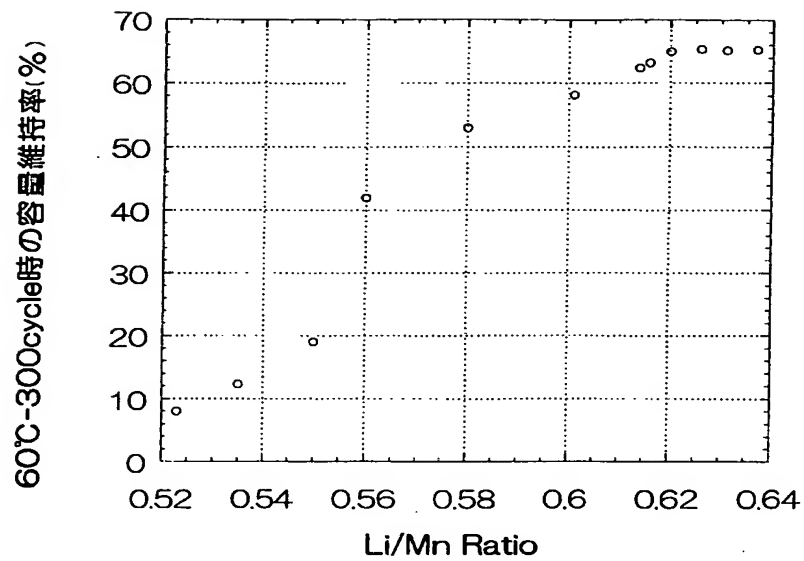
【図 8】



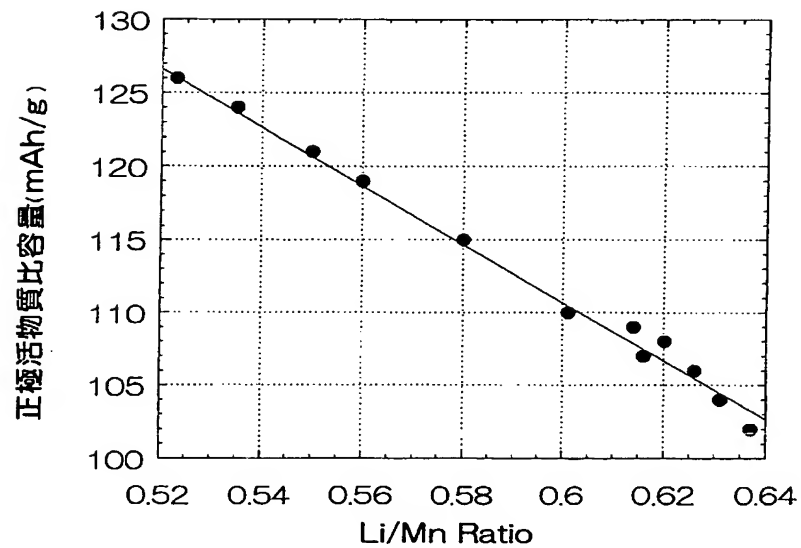
【図 9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72) 発明者 中溝 紫織  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA01 AA03 AA10 BA00 BA03  
BA04 BA05 BB05 BC01 BC06  
BD00 BD03 BD04  
5H014 AA02 BB06 EE10 HH00 HH01  
5H029 AJ02 AJ04 AJ12 AK03 AL06  
AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ04  
BJ12 BJ14 CJ03 CJ04 CJ08  
CJ11 HJ01 HJ02